

Über die Oxydation von Kynurin und von Kynurensäure.

Von Dr. **Michael Kretschy.**

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors v. Barth.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1883.)

Durch eine Reihe von Umständen bisher gehindert, meine Untersuchungen über die Kynurensäure rasch weiter führen zu können, erlaube ich mir heute in Kürze über das Oxydationsproduct der Kynurensäure und des Kynurins zu berichten, um mir auch für die nächste Zeit das Recht zur Fortsetzung dieser schwierigen und mühevollen Arbeit zu wahren.

Die Oxydationsversuche boten manche nicht zu erwartende Schwierigkeiten. Oxydirt wurde mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung und in der Voraussetzung, es werde die Reaction übereinstimmend verlaufen mit den Erfahrungen, welche über die Oxydation des Chinolin und der Derivate desselben vorlagen.

Ich oxydirte zunächst Kynurensäure mit der für eine erwartete Pyridinoxy- (di- oder tri-) carbonsäure nöthigen Menge von MnO_4K , Kynurin hingegen nur mit dem für eine Pyridin-carbonsäure ausreichenden Zusatz von MnO_4K , da etwa nicht oxydirtes Kynurin durch seine ausgezeichnete Löslichkeit in Alkohol sich leicht entfernen liess.

Ich erwähne hier gleich, dass das Oxydationsproduct in beiden Fällen dasselbe war, ob nun in dem einen oder anderen Sinne oxydirt wurde. Die Ausbeute war jedesmal eine ziemlich gute; sie betrug aus Kynurensäure bis zu 65% des angewendeten Materiales, aus Kynurin bis zu 95%. Das Oxydationsproduct war nahezu weiss, nur schwach röthlich gefärbt und es hätte die Orientirung kaum schwer fallen können, wenn nicht die weitere Reinigung mit schweren Verlusten verbunden gewesen wäre.

Die Oxydation von Kynurin führte zunächst zum Ziele. Es wurde so verfahren:

8 Grm. Kynurin wurden mit 5 Grm. krystallisirten Ätzkali in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. In die Lösung wurde allmählig in kleinen Portionen die für eine Pyridindicarbonsäure nöthige Menge gelösten übermangansauren Kalis, 45·9 Grm. (in Wirklichkeit 46·3 Grm.), zugegossen und vor jedem neuen Zusatz die Entfärbung der Chamäleonlösung abgewartet. Diese enthielt 38·15 Grm. MnO_4K auf 1000 Wasser. Die Oxydation geschah in einer Schale unter Ersatz des abdampfenden Wassers und bei einer Temperatur zwischen 60 und 80° C.

Um die Oxydation mit einer grösseren Gleichmässigkeit zu Ende zu führen, wurde vor dem Zusatz der letzten 200CC. des Titors unterbrochen um den bisher ausgeschiedenen Braunstein zu entfernen und dann erst die vereinigten Filtrate, beziehungsweise Waschwässer nach passender Einengung zu Ende oxydirt. Der Braunstein wurde nun ein zweites Mal entfernt und die erhaltenen Filtrate unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volumen gebracht. Beim Erkalten schieden sich alsbald grosse, weiche, schwach gefärbte Krystalldrüsen aus, die sich bei gelindem Erwärmen oder Zusatz von wenig kaltem Wassers leicht lösten — das Kalisalz der neuen Säure. Die Lösung wurde nun mit der berechneten Menge überschüssiger Salzsäure zersetzt und der Niederschlag bis zum Verschwinden der Salzsäurereaction mit in Eis gekühltem Wasser gewaschen. Er bestand aus blass röthlich gefärbten, mikroskopischen Nadeln und wog lufttrocken 7·6 Grm. Siedender Äther löste ihn fast vollständig bis auf geringe aschehältige Antheile.

Die aus dem Äther gewonnene Säure schmolz bei 187° C. Da für die weitere Reinigung auf etwa noch anwesendes Kynurin und auf Oxalsäure Rücksicht zu nehmen war, so wurde die Säure durch vorsichtiges Neutralisiren mit kohlensaurem Kali wieder in das Kalisalz zurückverwandelt und als solches mit Alkohol ausgezogen.

Der Alkohol nahm fast nichts auf; ebenso bewirkte Chlorcalcium, der wässrigen Lösung des Kalisalzes zugesetzt, kaum eine Fällung. Der Kalk wurde mit kohlensaurem Ammon entfernt, das Filtrat nun wiederholt mit Thierkohle gekocht, endlich auf ein kleines Volum gebracht und mit einer über-

schüssigen Menge von Salzsäure zersetzt. Die freigemachte Säure schied sich jetzt in stark glänzenden, weichen, feinen Nadeln ab, nahezu, doch nicht völlig farblos. Da aber ihre Menge bereits um mehr als 40% sich verringert hatte, so wurde von einer weiteren Reinigung Abstand genommen und nur zur Entfernung etwa unzersetzten Salzes die Säure in siedendem Äther aufgenommen. Nach ihrer Wiedergewinnung aus dem ätherischen Auszug erwies sie sich als eine reine einheitliche Verbindung.

Dieselbe Säure wurde nun auch in ähnlicher Weise aus der Kynurensäure, welche in der irrthümlichen Voraussetzung einer zu gewärtigenden Pyridinoxycarbonsäure mit einer grösseren Menge von übermangansaurem Kali oxydirt worden war, leicht gewonnen und isolirt.

Die Säure reagirt stark sauer. Sie ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser; sie löst sich in Alkohol, in Äther; sie schmeckt schwach bitter, hiuterher schwach brennend; ihre kalt gesättigte Lösung wird von Eisenchlorid gefällt, eine verdünntere Lösung hingegen schwach carminroth gefärbt. Die Säure gibt, mit überschüssigem Kalk erhitzt, keinen Pyridingeruch. Sie wird aus den löslichen Salzen durch Mineralsäuren sofort, langsamer durch Essigsäure gefällt. Ihre Verbindungen mit den schweren Metallen, so das Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilbersalz, sind kaum löslich in Wasser. Die freie Säure gibt mit Silbernitrat einen gallertigen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt der Säure und ihr Verhalten in höherer Temperatur ist charakteristisch. Erhitzt man sie im offenen Capillarrohr, so erscheint zwischen 183—185° C. ein weisses Sublimat, bei 188—189° C. erfolgt ein lebhaftes Schäumen, ohne dass die Substanz schliesslich klar geschmolzen wäre; sobald das Schäumen aufhört, bedeckt sich die Capillarwand mit einem reichlichen, weissen, mikrokrystallinischen Anflug, als ob der Schaum erstarrte, und dieser Anflug schmilzt bei weiterem Erhitzen bis zu 250° nicht, er nimmt nur zuletzt sichtlich an Menge ab und wird bräunlich. Hierin stimmten die aus Kynurin und die aus Kynurensäure erhaltene Säure überein, ebenso in Bezug der anderen angegebenen Eigenschaften. Ihre

Identität wurde ferner durch die Analyse je der freien Säuren und der neutralen Silbersalze erwiesen.

Die lufttrockene freie Säure führt Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_9H_7NO_5 + H_2O$. Sie giebt das Krystallwasser bei $100^\circ C$. getrocknet vollständig ab.

Die Wasserbestimmung ergab:

Säure aus Kynurin¹. 0·2903 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0·0217 Grm. H_2O ; $\% H_2O = 7\cdot47$.

Säure aus Kynurensäure. 0·3262 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0·0267 Grm. H_2O ; $\% H_2O = 8\cdot18$.

$$\overbrace{C_9H_7NO_5 + H_2O}$$

H_2O berechnet.....	7·92%
gefunden.....	7·47; 8·18%

Die folgenden Verbrennungsanalysen wurden mit bei $100^\circ C$. getrockneter Substanz ausgeführt.

1. Säure aus Kynurin. 0·2647 Grm. verbrannt, gaben CO_2 0·5005 Grm. H_2O 0·0777; $\% C = 51\cdot56$, $\% H = 3\cdot26$.

0·2681 Grm. gaben Volum N 16·0 CC. bei $14\cdot9^\circ C$. und reducirtem Barometerstand 752·601 Mm.; in Grm. N = 0·018563; $\% N = 6\cdot92$.

2. Säure aus Kynurensäure. 0·2636 Grm. gaben verbrannt CO_2 0·4981 Grm., H_2O 0·0774 Grm., $\% C = 51\cdot53$, $\% H = 3\cdot26$.

0·3010 Grm. gaben Volum N 17·2 CC. bei $10\cdot7^\circ C$. und reducirtem Barometerstand 750·901 Mm; in Grm. N = 0·020286; $\% N = 6\cdot73$.

Berechnet	Gefunden	
$C_9H_7NO_5$	1. aus Kynurin	2. aus Kynurensäure
C.....	51·56	51·53
H.....	3·26	3·26
N.....	6·92	6·73
O.....	—	—

¹ Das Präparat hatte eine zeitlang im Vacuum über Schwefelsäure gelegen.

Das neutrale Silbersalz wurde durch Ausfällen der heissen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es fällt als ein dicker, in heissem Wasser schwer löslicher gallertiger Niederschlag, der ziemlich lichtbeständig ist und nach dem Trocknen eine bröselige Masse darstellt, welche unter dem Mikroskope prismatische Krystalle erkennen lässt.

Das neutrale Silbersalz hat kein Krystallwasser.

I. Silbersalz der Säure aus Kynurin:

0·2757 Grm. gaben verbrannt CO_2 0·2568 Grm. H_2O 0·0306 Grm.
 $\% \text{ C} = 25\cdot40$; $\% \text{ H} = 1\cdot23$

und gaben Ag. . . 0·1405 Grm.; $\% \text{ Ag} = 50\cdot96$

0·2804 Grm. gaben Ag. . . 0·1425 Grm; $\% \text{ Ag} = 50\cdot82$

0·3536 Grm. gaben Volum N. . 10·5 CC. bei $12\cdot7^\circ \text{ C}$. und
 reducirtem Barometerstand 754·317; in Grm. $\text{N} = 0\cdot012332$,
 $\% \text{ N} = 3\cdot48$.

II. Silbersalz der Säure aus Kynurensäure:

0·2846 Grm. gaben verbrannt CO_2 0·2666 Grm.,
 H_2O 0·0323 Grm.; $\% \text{ C} = 25\cdot54$, $\% \text{ H} = 1\cdot26$

und gaben Ag. . . 0·1451, $\% \text{ Ag} = 50\cdot98$

0·1919 Grm. gaben Ag. . . 0·0976; $\% \text{ Ag} = 50\cdot85$.

0·3019 Grm. gaben Volum N. . . 9·7 CC. bei $11\cdot5^\circ \text{ C}$. und redu-
 cirtem Barometerstand 747·635 Mm. in Grm. $\text{N} = 0\cdot011356$;
 $\% \text{ N} = 3\cdot76$.

Berechnet $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_3\text{Ag}_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 25·57	25·40	25·54
H 1·18	1·23	1·26
N 3·31	3·48	3·76
Ag 50·98	50·96, 50·82, 50·98, 50·85.	
O 18·94	—	—

Die neue Säure ist isomer mit der von P. Friedländer und H. Ostermaier als Carbestyrilsäure¹ beschriebenen Ver-

¹ Berlin. Berichte d. d. chem. Gesellsch. XV. 332.

bindung, welche dieselben neben Isatin durch Oxydiren von Carbostyryl mit übermangansaurem Kali (in alkalischer Lösung) erhielten. Die von mir erhaltene Säure unterscheidet sich von der Carbostyrylsäure durch ihre grössere Beständigkeit und durch ihren Schmelzpunkt. Eine Ansicht über die Constitution meiner Säure, die ich vorläufig Kynursäure nennen will, schon jetzt auszusprechen, scheint mir unpassend, da die Bildung derselben aus einem Oxychinolin und ihre Zusammensetzung zeigen, dass sie jedenfalls einer merkwürdigen Reaction ihre Entstehung verdankt. Hoffentlich wird das weitere Studium der Verbindung darüber, sowie über die Constitution des Kynurins und der Kynurensäure selbst Aufschluss geben.
